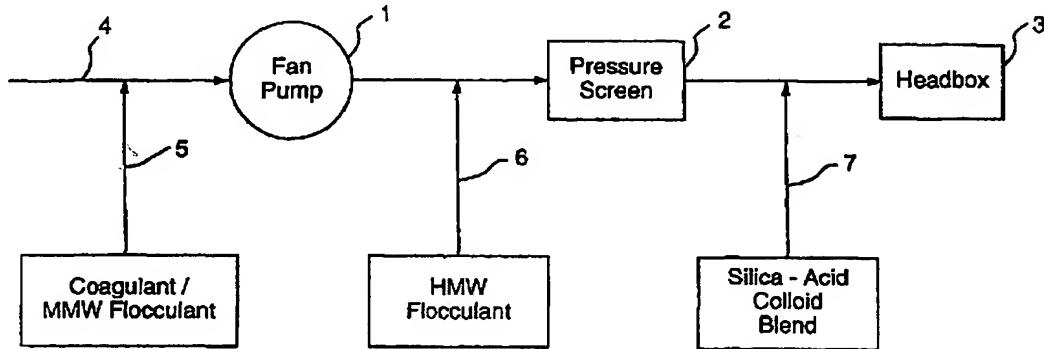




INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : D21H 21/10, 23/02, 17/45, 17/47, 17/51, 17/55, 17/63, 17/68, C02F 5/10		A1	(11) International Publication Number: WO 00/17450
			(43) International Publication Date: 30 March 2000 (30.03.00)
<p>(21) International Application Number: PCT/US99/20608</p> <p>(22) International Filing Date: 8 September 1999 (08.09.99)</p> <p>(30) Priority Data: 60/101,379 22 September 1998 (22.09.98) US</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): ECC INTERNATIONAL INC. [US/US]; Suite 300, 100 Mansell Court East, Roswell, GA 30076 (US).</p> <p>(72) Inventors; and</p> <p>(75) Inventors/Applicants (for US only): RICHARDSON, Paul F. [US/US]; 250 Twin Hills Drive, Pittsburgh, PA 15216 (US). HUNTER, Charles, R. [US/US]; 423 Oliver Road, Sewickley, PA 15143 (US).</p> <p>(74) Agent: KIKEL, Suzanne; ECC International Inc., Calgon Center, 5400 Campbells Run Road, Pittsburgh, PA 15205-1084 (US).</p>			
<p>(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p>			

(54) Title: SILICA-ACID COLLOID BLEND IN A MICROPARTICLE SYSTEM USED IN PAPERMAKING



(57) Abstract

A microparticle system for use as a retention and drainage aid in the production of alkaline and acid paper products comprises a high molecular weight flocculant polymer (6) and a silica-acid colloid blend (7), and optionally a cationic coagulant or a medium molecular weight flocculant (5). The high molecular weight flocculant polymer (6) may be added to the furnish after the fan pump (1) and prior to the pressure screen (2); the silica-acid colloid blend (7) may be added to the furnish after the pressure screen (2), and optionally, the coagulant or medium molecular weight flocculant (5) may be added prior to the fan pump (1). Addition of the microparticle system to the paper furnish improves retention and drainage during the papermaking process and sheet formation. The acid colloid of the silica-acid colloid blend (7) is a polymer or a copolymer of a melamine aldehyde acid colloid.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-526680

(P2002-526680A)

(43)公表日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
D 21 H 21/10		D 21 H 21/10	4 D 0 1 5
B 01 D 21/01	1 1 1	B 01 D 21/01	1 1 1 4 L 0 5 5
D 21 H 17/47		D 21 H 17/47	
17/67		17/67	
17/74		17/74	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 53 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願2000-574345(P2000-574345)
(86) (22)出願日	平成11年9月8日(1999.9.8)
(85)翻訳文提出日	平成12年5月22日(2000.5.22)
(86)国際出願番号	PCT/US99/20608
(87)国際公開番号	WO00/17450
(87)国際公開日	平成12年3月30日(2000.3.30)
(31)優先権主張番号	60/101,379
(32)優先日	平成10年9月22日(1998.9.22)
(33)優先権主張国	米国(US)

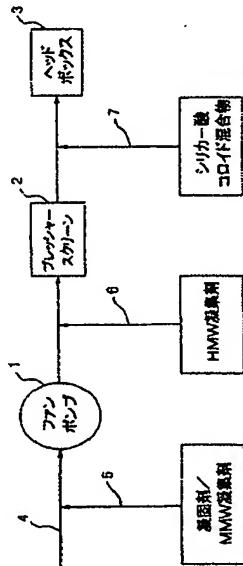
(71)出願人	カルゴン コーポレイション アメリカ合衆国, 60563-1198 イリノイ 州, ナバヴィル, ワン ナルコ センター
(72)発明者	リチャードソン, ポウル, エフ. アメリカ合衆国, 15216 ペンシルヴァニア 州, ピッツバーグ, ツイン ヒルズ ド ライヴ 250
(72)発明者	ハンター, チャールズ, アール. アメリカ合衆国, 15143 ペンシルヴァニア 州, セウィックレイ, オリヴァー ロー ド 423
(74)代理人	弁理士 石川 泰男 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 製紙に用いられる微粒子系中のシリカーア酸コロイド混合物

(57)【要約】

アルカリ性および酸性紙産物の生産において、保持および排水助剤として用いるための微粒子系は、高分子量凝集剤ポリマー(6)およびシリカーア酸コロイド混合物(7)、および必要に応じてカチオン性凝固剤もしくは中位分子量凝集剤(5)を有する。高分子量凝集剤ポリマー(6)は、ファンポンプ(1)の後でプレッシャースクリーン(2)の前で添加されてもよい。シリカーア酸コロイド混合物(7)は、プレッシャースクリーン(2)の後に完成紙料に添加されてもよい。そして、必要に応じて、凝固剤もしくは中位分子量凝集剤(5)はファンポンプ(1)の前で添加されてもよい。紙の完成紙料に対して、微粒子系を添加することにより、製紙工程中の保持および排水、さらにはシート成形性が改良される。シリカーア酸コロイド混合物(7)の酸コロイドは、メラミンアルデヒド酸コロイドのポリマーもしくはコポリマーである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紙の完成紙料中で保持および排水の助剤として用いられる微粒子系が、

a) 前記完成紙料中に、乾燥固形分重量を基礎として約0.0025%から約1.0%の量で存在するHMWポリマー凝集剤、および

b) シリカ-酸コロイド混合物であつて、

(1) 水溶性のポリマーまたはコポリマーの水性溶液を含む酸コロイド、および

(2) コロイダルシリカ

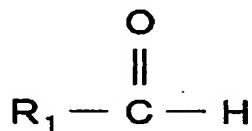
を有し、前記酸コロイドおよび前記コロイダルシリカが、pH3.0以下の酸条件において、全固形分を基礎として、それぞれ99.5:0.5から0.5:99.5までの範囲内で混合されているシリカ-酸コロイド混合物

を含有し、

前記シリカ-酸コロイド混合物が、前記完成紙料中に、乾燥固形分重量を基礎として、約0.0005重量%から約0.5重量%の量で存在する
微粒子系。

【請求項 2】 前記ポリマーは、置換されたもしくは非置換のメラミン、および下記式で示されるアルデヒドのメラミンアルデヒドで構成される群から選択される請求項1記載の微粒子系。

【化1】



(式中、R1は直鎖もしくは分枝を有する炭素数1~4までのアルキル基からなるグループから選択される。)

【請求項 3】 前記アルデヒドが、ホルムアルデヒド、エタナール、プロパンール、グリオキサール、およびグルタルアルデヒドからなる群から選択される

アルデヒドである請求項 2 記載の微粒子系。

【請求項 4】 前記アルデヒドがホルムアルデヒドである請求項 3 記載の微粒子系。

【請求項 5】 前記水溶性ポリマーが、メラミン-ホルムアルデヒドである請求項 4 記載の微粒子系。

【請求項 6】 前記メラミン-ホルムアルデヒドが、直鎖もしくは分枝を有するアルコールでエーテル化されている請求項 5 記載の微粒子系。

【請求項 7】 前記シリカ-酸コロイド混合物は、コロイダルシリカと、メラミン-ホルムアルデヒドおよびウレア-ホルムアルデヒドの共重合体の酸コロイドとを含む請求項 1 記載の微粒子系。

【請求項 8】 前記シリカ-酸コロイド混合物が、前記コロイダルシリカと、前記メラミンアルデヒド、およびアメリン-アルデヒド、ジシアソジアミドアルデヒド、ビグアニジン-アルデヒド、ウレアホルムアルデヒド ポリアルキレン ポリアミン、およびポリウレインからなる群から選択される縮合物類を含有する共重合体の酸コロイドとを有する請求項 1 記載の微粒子系。

【請求項 9】 前記シリカ-酸コロイド混合物が、前記コロイダルシリカと、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、およびメタクリルアミドプロピル トリメチルアンモニウムクロライドからなる群から選択されるエチレン系の不飽和モノマーおよびアミン-アルデヒド型の共重合体の酸コロイドとを有する請求項 1 記載の微粒子系。

【請求項 10】 前記完成紙料中に、乾燥固形分重量を基礎として、約0.005重量%から約0.5重量%の量で存在する、高電荷密度のかチオン性凝固剤をさらに含む請求項 1 記載の微粒子系。

【請求項 11】 前記完成紙料中に、乾燥固形分重量を基礎として、約0.0025重量%から1.0重量%の量で存在する、中位の分子量の凝集剤をさらに含む請求項 1 記載の微粒子系。

【請求項 12】 請求項 1 に記載の微粒子系を用いて形成された紙産物。

【請求項 13】 請求項 2 に記載の微粒子系を用いて形成された紙産物。

【請求項 14】 紙産物の製造方法であって、

a) 最初の高剪断ステージの後でかつ 2 回目の高剪断ステージの前に、紙の完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として、約 0.0025 重量 % から約 1.0 重量 % の量で、前記完成紙料に高分子量ポリマー凝集剤を添加する工程、および

b) 前記 2 回目の高剪断ステージの前または後に、前記完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として、約 0.0005 重量 % から約 0.5 重量 % までの量のシリカーア酸コロイド混合物が存在するように前記紙の完成紙料に添加する工程を有する紙産物の製造方法。

【請求項 15】 c) 前記最初の高剪断ステージの前に、前記完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として約 0.005 重量 % から約 0.5 重量 % までの量の高電荷密度のカチオン性凝固剤を、前記完成紙料に添加する工程をさらに含む請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】 前記シリカーア酸コロイド混合物が、メラミン-ホルムアルデヒドの酸コロイドを含む請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】 c) 前記最初の高剪断ステージの前に、前記完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として約 0.025 重量 % から約 1.0 重量 % までの量の中位分子量のポリマーを、前記完成紙料に添加する工程をさらに含む請求項 14 記載の方法。

【請求項 18】 紙産物の製造方法であって、
a) 最初の高剪断ステージの後でかつ 2 回目の高剪断ステージの前に、完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として、約 0.0005 重量 % から約 0.5 重量 % の量で、前記紙の完成紙料にシリカーア酸コロイド混合物が存在するように添加する工程、および

b) 前記 2 回目の高剪断ステージの前または後に、前記完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として、約 0.0025 重量 % から約 1.0 重量 % までの量の高分子量ポリマー凝集剤を前記紙の完成紙料に添加する工程を有する紙産物の製造方法。

【請求項 19】 c) 前記最初の高剪断ステージの前に、前記完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として約 0.005 重量 % から約 0.5 重量 % までの量の高電荷密度のカチオン性凝固剤を、前記完成紙料に添加する工程

をさらに含む請求項18記載の方法。

【請求項20】 前記シリカ-酸コロイド混合物が、メラミン-ホルムアルデヒドの酸コロイドを含む請求項18記載の方法。

【請求項21】 c) 前記最初の高剪断ステージの前に、前記完成紙料中の固形分の乾燥重量を基礎として約0.025重量%から約1.0重量%までの量の中位分子量のポリマーを、前記完成紙料に添加する工程

をさらに含む請求項18記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景1. 発明の分野

本発明は、保持、排水、およびシート成形性の領域における改良された特性を有し、例えば、紙もしくは板紙といった紙産物を形成する際の助剤として用いられる、改良された微粒子系に関するものである。特に、微粒子系における無機微粒子状材料としての、シリカ-酸コロイド混合物を含有する微粒子系に関する。

【0002】

2. 背景技術の説明

紙もしくは板紙の生産において、「完成紙料」もしくは「ストック」として知られている希薄水性組成物は、「ワイヤ」として知られる動くメッシュ上にスプレーされる。セルロース系繊維および無機微粒子フィラー材料のようなこの組成物の固形成分は、紙製シートを形成するためにワイヤーにより排水もしくは濾別される。ワイヤー上に残る固形材料の比率は、製紙工程の「第1バス保持」(F P R)として知られている。排水、保持、および成形(D/R/F)助剤は、製紙工程において用いられている。

【0003】

保持は、機械的なエントレインメント、静電的吸引力、および完成紙料中の繊維とフィラーとの間の架橋といった異なる機構の作用によるものであると考えられてきた。セルロース系繊維および多くの一般的なフィラー材料の両者は、負に帯電されるため、それらは互いに反発する。一般に、保持を増大させる傾向を有する唯一の要因は、機械的なエントレインメントである。したがって、保持助剤は、ワイヤ上で繊維およびフィラーの保持を改良するために用いられる。微粉およびフィラーの保持は、シート中にコロイドサイズの粒子の保持を確立するために製紙業者にとって重要である。第1バス保持(F P R)は、保持プログラムのこの能力を測定する。コロイダルシリカは、アルカリ性の良質な紙用の保持助剤中の微粒子として、過去に用いられていた。適切に用いられた場合、シリカは、

コロイド状の材料を捕捉する微細な綿状物（マイクロフロック）を形成するためには、微粉およびフィラーの保持を増加することができ、パルプスラリーの急速な脱水を可能とする。

【 0 0 0 4 】

排水は、紙製シートが形成される際の完成紙料から水を除去する速度に関係する。排水は、紙を加圧し、そしてシートを形成するいかなる加圧の前に行われる水の除去に関連する。したがって、排水助剤は、紙もしくは板紙の製造における脱水の全体的な効果を改良するために用いられる。

【 0 0 0 5 】

成形は、製紙工程において製造される紙もしくは板紙製シートの形成に関係する。成形は、紙製シート内への光透過率の変動により、通常、評価される。高い変動は、「不良（プラー）」な成形を示し、通常、低い変動は「良好」な成形を示す。一般に、保持レベルが増加した場合は、成形のレベルは、通常、良好な成形から不良な成形に低下する。

【 0 0 0 6 】

保持および排水における、および紙もしくは板紙製シートの成形特性における改良は、種々の理由から特に要求されており、その中で最も重大なものは、生産性であることが認識されている。良好な保持および良好な排水は、製紙機械を速く運転することを可能とし、機械の故障を減少させる。良好なシート成形性は、紙の廃棄物の量を低下させる。これらの改良は、保持および排水助剤の使用により実行される。保持および排水助剤は、一般に製紙工程におけるこれらのパラメータを改良するために完成紙料中に存在する微粉固形物質を凝集するために用いられる添加剤である。このような添加剤の使用は、紙製シートの成形性における凝集の効果により制限される。より多くの保持助剤を添加し、微粉固形物質の凝集物のサイズを増加させた場合、これは一般に紙製シートの密度の変動を来し、上述したように、「不良」なシート成形とされる結果となる可能性がある。過凝集は、最終的にシートにおける穴を導き、その後の製紙工程中の脱水の後半のステージにおいて真空圧が損失するといった排水に対する影響も生じる可能性がある。保持および排水助剤は、一般に製紙装置のウェットエンドにおける完成紙

料に対して添加され、一般に以下の三つのタイプ、すなわち、

(a) 単一のポリマー

(b) 2種のポリマー、もしくは

(c) 凝集剤および／または凝固剤と共に用いることができる微粒子系

がある。

【 0 0 0 7 】

微粒子系は、保持および排水助剤として最良の結果を、一般にはもたらすことが可能であり、従来の技術においても広く記載されてきた。微粒子系の刊行物の例としては、以下のものが挙げられる。EP-B-235,893においては、ペントナイトが、特定された添加順序で、H MWカチオン性ポリマーと結合した無機材料として用いられている。W0-A-94/26972には、ビニルアミド重合体が、シリカ、ペントナイト、チャイナクレーといった種々の無機材料の一つ、および有機材料と結合して用いられることが開示されている。W0-A-97/16598においては、カオリンが、種々のカチオン性ポリマーの一つと結合しての使用が開示されている。そして、EP0805234においては、ペントナイト、シリカ、もしくはアクリルポリマーがカチオン性分散ポリマーと結合して使用されている。

【 0 0 0 8 】

米国特許第4,305,781号、および第4,753,710号は、製紙において、脱水および保持を促進させるために、ペントナイトクレーと共に結合したH MW非イオン性およびイオン性ポリマーの使用が開示されている。米国特許第4,388,150号および第4,385,961号は、カチオン性スターチおよびコロイダルシリカの使用が開示されている。米国特許第4,643,801号および第4,750,974号は、製紙において、カチオン性スターチ、アニオン性H MWポリマー、およびコロイダルシリカの使用が開示されている。米国特許第5,185,062号は、H MWカチオン性凝集剤と共に微粒子として作用するアニオン性ポリマーが記載されている。米国特許第5,167,766号は、製紙において、微粒子として荷電された有機高分子マイクロビーズの使用が教示されている。

【 0 0 0 9 】

紙の湿潤強度のためのメラミン-ホルムアルデヒド(MF)の酸コロイドは良

く知られている。C. S. Maxwell, J. P. Weidner 編の "Wet Strength in Paper and Paperboard" TAPPI Monograph が引用される。米国特許第2,345,543号は、安定なメラミン-ホルムアルデヒドの酸コロイドの調製について記載されており、そして、米国特許第2,485,080号は、縮合産物内へのウレアの含有を含むものである。米国特許第2,559,220号および第2,986,489号は、紙の湿潤強度を増加させるためのこれらのコロイドの使用を教示する。米国特許第4,845,148号は、紙の乾燥強度を増加させるために、アクリルアミドと共にアミノーアルデヒドの酸コロイドの使用を記載する。米国特許第5,286,347号は、製紙における樹脂分の制御のためのメラミンホルムアルデヒドコロイドの使用を記載する。米国特許第4,461,858号は、紙の湿潤強度のためのポリビニルアルコール-メラミンホルムアルデヒドコロイド混合物の使用を記載する。米国特許第4,009,706号は、粗糖を凝集するためのMFコロイドとアニオン性HMWポリマーの使用を教示する。米国特許第5,382,378号は、塗料、オイルおよびグリース、もしくは処理水からの着色を収集する目的で、コロイダルシリカと、メラミンアルデヒド、ウレアアルデヒド、もしくはメラミン-ウレアアルデヒドの酸コロイドとを互いに混合した組成物が記載されている。

【 0 0 1 0 】

微粒子系は、一般に、カチオン性の凝固剤を有するもしくは有さないポリマー凝集剤と、微細な粒子材料とを含有する。微細な粒子材料は、無機粒子状の材料であってもよく、凝集剤の効果の改良し、さらに／もしくはより小さく、より均一な綿状沈殿物（フロック）の製造を可能とする。

【 0 0 1 1 】

製紙装置のより良好な操業特性を達成するため、および／または、例えば良好な印刷特性のための改良されたシート成形性、もしくは改良された表面強度といった特定の最終的に使用される紙の特性を得るために、製紙工場で種々の微粒子系の使用が現在利用可能であるが、製紙工程の間の排水および保持、さらには形成されたシートにおける成形特性の向上による、紙もしくは板紙の改良のための改良された微粒子系に対する非常に現実的で実際的な要求が残っている。

【 0 0 1 2 】

発明の要約

本発明は、この上述した必要性に合致するものである。本発明は、製紙工程における保持および排水助剤として用いられる微粒子系に関するものである。

【 0 0 1 3 】

本発明の第1の側面によれば、高分子ポリマー凝集剤と無機粒子状材料を有する保持および／または排水助剤としての微粒子系を、ペーパーストックもしくは完成紙料に添加することを含み、上記無機微粒子状材料がシリカー酸コロイド混合物を含み、さらにこの混合物はコロイダルシリカと酸コロイドとを含む紙の製造方法である。

【 0 0 1 4 】

本発明の第二の側面によれば、保持および／または排水助剤としてペーパーストックもしくは完成紙料に添加される改良された微粒子系であって、前記微粒子系は、高分子量ポリマー凝集剤と無機粒子状材料とを含み、前記無機粒子状材料はシリカー酸コロイド混合物を含み、そして上記混合物はコロイダルシリカと酸コロイドとを含む微粒子系である。

【 0 0 1 5 】

本発明の第三の側面によれば、保持、排水および成形性の領域で改良された特性を有する紙もしくは板紙であり、この紙もしくは板紙は、水性セルロース系ペーパーストックもしくは完成紙料へ改良された微粒子系を添加することにより製造され、前記微粒子系は、高分子量ポリマー凝集剤と、シリカー酸コロイド混合物を含む無機微粒子状材料を含み、そして前記混合物はコロイダルシリカと酸コロイドとを含むものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の第四の側面は、紙もしくは板紙が水性セルロース系の紙の完成紙料を形成することにより製造される方法を含むものであり、

(a) 最初の剪断ステージの後、紙の完成紙料の薄いストックフローに対し、高分子量ポリマー凝集剤を添加する工程、

(b) 2回目の剪断ステージの後、紙の完成紙料に対し、コロイダルシリカおよび酸コロイドを有するシリカー酸コロイド混合物を含有する無機粒子状材料を

添加する工程、

- (c) シートを形成するために、紙の完成紙料を排水する工程、および
- (d) シートを乾燥させる工程

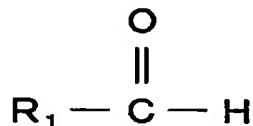
を含む方法である。

【0017】

前記酸コロイドは、メラミンアルデヒド、ウレアアルデヒド、もしくはメラミン-ウレアアルデヒドとすることができる水溶性ポリマーの水性溶液を含むものであってもよく、前記アルデヒドは、以下の化学式で示される。

【0018】

【化-2】



【0019】

ここで、R₁は、直鎖のおよび分枝を有する炭素数1～4のアルキルからなる群から選択されるものである。酸コロイドは、メラミンホルムアルデヒドのポリマーであることが好ましいが、メラミン-ホルムアルデヒドおよびウレア-ホルムアルデヒドの共重合体、もしくはメラミンアルデヒドおよび縮合物類を含む共重合体、もしくはアミン-アルデヒド型およびエチレン系の不飽和モノマー類の共重合体であってもよい。

【0020】

シリカ-酸コロイド混合物においては、酸コロイドおよびコロイダルシリカが、pH 3.0以下の酸性環境下で、全固形分を基礎として、それぞれ、約99.5:0.5から約0.5:99.5の範囲内の比率で混合されている。このシリカ-酸コロイド混合物は、完成紙料中の乾燥固形分重量を基礎として、約0.0005重量%から約0.5重量%の量で存在する。

【0021】

高分子量ポリマー凝集剤は、完成紙料中に乾燥固体分重量を基礎として、約0.0025重量%から約1.0重量%の量で存在し、さらにシリカーアコロイド混合物は、完成紙料中に乾燥固体分重量を基礎として、約0.0005%から約0.5%の範囲内の量で存在する。高電荷密度カチオン性凝固剤、もしくは中位の分子量を有する凝集剤が、最初の剪断ステージの前に完成紙料に添加されてもよく、幾つかの例においては、シリカーアコロイド混合物の添加の前もしくは後に添加されてもよい。いくつかの例においては、製紙装置における化学添加剤の添加の供給位置の順序を変化させることがより有利である可能性がある。すなわち、シリカーアコロイド混合物は、最初の剪断ステージの前にストックもしくは完成紙料に添加されてもよいし、凝固剤もしくは中位分子量凝集剤が、第二剪断ステージの後もしくは前、そして高分子量凝集剤が第二剪断ステージの後もしくは前であってもよい。

【 0 0 2 2 】

発明の詳細な説明

本発明は、酸およびアルカリ性の両方の良質の紙のための製紙工程における、製紙装置のウェットエンドにおいて特定の用途のために保持および／または排水助剤として用いられる微粒子系に向けられたものである。

【 0 0 2 3 】

ここで、用語「紙」は、紙製シート、板紙等を含むセルロース系シート材料を含有する生産物を含むものである。

【 0 0 2 4 】

本発明の「微粒子系」とは、凝集剤として用いられる少なくとも一種の親水性ポリマーと、系中の微粒子である無機粒子状材料と、必要に応じて、カチオン性の凝固剤、もしくは中位の分子量を有する凝集剤の組合せとして参照される。本発明において、無機粒子状材料は、シリカーアコロイド混合物である。この組合せの成分は、処理されるストックもしくは完成紙料へ一緒に添加されてよいが、好みしくは、以下に記載するような方法もしくは順序で別々に添加されることが好みしい。

【 0 0 2 5 】

本発明は、従来の製紙装置を用いて実施することができる。従来の方法によれば、紙製シートを形成するために排水される「薄いストック」もしくは完成紙料は、混合容器もしくは密閉容器内で、顔料もしくはフィラー材料、適当な繊維、いかなる要求される強化剤および／または他の添加剤、および循環された水でもよい水を混合することにより、典型的に製造された厚いストックを薄めることにより、しばしば製造される。薄いストックは、例えば渦状洗浄器等の従来の方法により洗浄されることができる。通常、薄いストックは、遠心濾膜を通過することにより洗浄される。薄いストックは、1もしくはそれ以上の通常ファンポンプとして知られる遠心ポンプにより製紙装置に沿ってポンプされる。例えば、薄いストックは、第一のファンポンプにより遠心濾膜へポンプされる。厚いストックは、第一のファンポンプの前、もしくは第一のファンポンプへの入口部位の前で薄いストックを形成するために、水により希釈されることができ、例えば厚いストックと希釈水とが混合ポンプを通過させることによりなされる。薄いストックは、さらに第二の遠心濾膜を通過することにより洗浄され、そして製紙装置のシート形成工程の前にヘッドボックスを通過されてもよい。

【 0 0 2 6 】

シート形成工程は、例えばフラットワイヤーフォルドリンナー、ツワインワイヤーフォーマー、もしくはバットフォーマー、さらにはこれらの形成装置の組合せといった従来の紙もしくは板紙形成装置を用いることにより行うことができる。製紙装置への導入システムは、単一の図面に示される要素を含むものであってもよい。これらの要素は、ファンポンプ1、プレッシャースクリーン2、およびヘッドボックス3を含む。厚いストックは、薄いストックを形成するために、厚いストックおよび希釈水の混合ポンプ（図示略）の通過により、ファンポンプ1内のストック入口の前で水により希釈されてもよい。薄いストックは、プレッシャースクリーン2を介して流れることにより不純物が清浄され、そしてプレッシャースクリーン2から放出された薄いストックは、シートが形成される前に、ヘッドボックス3へ流れる。

【 0 0 2 7 】

单一の図面は、本発明の微粒子系の成分を添加する好ましいポイントもまた記

載している。好ましくは、カチオン性凝集剤もしくは中位の分子量 (MMW) を有する凝集剤が用いられる場合、矢印4に示すような流れで薄いストックがファンポンプ1を介して流れる前の薄いストックに添加される。添加は矢印5で示される。高分子量(HMW)凝集ポリマーは、矢印6に示すように、薄いストックがファンポンプ1を出た際に、薄いストックに添加される。また、シリカ-酸コロイド混合物は、矢印7により示されるように、薄いストックがプレッシャースクリーン2を出た際に、薄いストックに添加される。ファンポンプ1およびプレッシャースクリーン2は、製紙装置において高い剪断ステージを創り出す。

【 0 0 2 8 】

本発明において、微粒子系のHMW凝集ポリマーは、薄いストックが高い剪断の最後の部分に到着する前に添加されることが好ましく、これにより、薄いストックは、例えば高い剪断の最後のポイントで好適に剪断される。そして、それは好ましくは、本発明の微粒子系のシリカ-酸コロイド混合物の添加前である。単一の図においては、HMW凝集剤は、薄いストックがプレッシャースクリーン2を経て流れる前に添加されるように示されており、そしてシリカ-酸コロイド混合物は、ストックがプレッシャースクリーン2を経て流れた後に添加されるものとして示されている。

【 0 0 2 9 】

本発明の微粒子系のHMW凝集ポリマーは、好ましくは厚いストックへよりむしろ薄いストック（すなわち、望ましくは2%以下、最も多くても3重量%の固形成分を有する。）へ添加される。したがって、HMW凝集剤ポリマーは、薄いストックに直接投入されるか、もしくは厚いストックを薄いストックに変換するために用いられる希釀水に添加してもよい。

【 0 0 3 0 】

HMW凝集ポリマーは、製紙の完成紙料内に、固形分、特に微粉を凝集させるための剤を含むものである。ここで用いられる「微粉」とは、TAPPIテスト法T 261およびT 269においてそれぞれ定義される微細固形粒子および繊維を意味する。

【 0 0 3 1 】

完成紙料の微粉の凝集は、ほぼ H M W ポリマーそれ自身により、もしくは高電荷密度のカチオン凝固剤もしくは M M W 凝集剤との組合せによりもたらされてもよい。微粉の凝集は、形成された紙製シートの繊維構造において、微粉のよりよい保持を与える、これにより、脱水もしくは排水を改良する。

【 0 0 3 2 】

H M W 凝集剤は、好ましくはそれ自身により、凝集作用を提供するポリマーである。

【 0 0 3 3 】

本発明で用いられる好ましい H M W 凝集剤ポリマーの例は、約 1 0 0 , 0 0 0 以上、特に 5 0 0 , 0 0 0 以上の重量平均分子量を有するものである。好ましくは、重量平均分子量が、百万を越えるもの、しばしば 5 百万を越えるもの、最も典型的には 1 千万から 3 千万以上の範囲である。これらのポリマー類は、直鎖のもの、分枝を有するもの、カチオン性のもの、アニオン性のもの、ノニオン性のもの、両性のもの、もしくは疎水性に変性されたアクリルアミドもしくは他のノニオン性モノマーのポリマーである。

【 0 0 3 4 】

本発明におけるストックもしくは完成紙料に添加される微粒子系の H M W 凝集剤の量は、完成紙料内に存在する、固形分、特に微粉の凝集に対して実質的な有効性を与えるのに十分ないかなる量であってもよい。添加される水溶性ポリマーの全量は、約 0 . 0 0 2 5 重量 % から約 1 重量 % の範囲内であってもよく、より好ましくは、0 . 0 1 重量 % から 0 . 2 重量 % 、そして最も好ましくは、約 0 . 0 1 2 5 重量 % から約 0 . 1 重量 % の範囲内である（完成紙料中に存在する乾燥固形分重量を基礎としたポリマーの乾燥重量）。添加は、1 もしくは 1 以上の投与で、1 もしくは 1 以上の投与位置で行われてもよく、好ましくは、高い剪断作用を引き起こす、ファンポンプ後の薄いストックの流れに対し、1 投与において行うことである。

【 0 0 3 5 】

望ましくは、H M W ポリマー凝集剤により形成された綿状沈殿物（フロック）が、本発明の微粒子系のシリカ-酸コロイド混合物の添加の前に剪断作用に供さ

されることである。好ましくは、この剪断作用は、高い剪断作用の原因となるプレッシャースクリーンにより引き起こされる。

【 0 0 3 6 】

好ましい実施態様における本発明の微粒子粒状材料は、上述した米国特許第5,382,378号において開示されたそれらの組成物のようなシリカー酸コロイド混合物を含むものであり、その教示事項は、ここに参照することにより含まれるものである。例えば、メラミンアルデヒド、ウレアアルデヒド、もしくはメラミンウレアアルデヒド、およびコロイダルシリカの混合物は、本発明のシリカー酸コロイド混合物に含まれる。米国特許第5,382,378号の記載のように、シリカゾルは、水溶液中においてアモルファスシリカの離散性のコロイドサイズの粒子が安定に分散したものである。シリカゾルは、5から50% SiO₂の範囲内であり、そして1ミクロンより小さい粒子サイズを有する。シリカゾルの安定性は、シリカ粒子間の高い静電的な反発作用の維持に左右される。pHは、凝集を防止するためのシリカ粒子上の負の電荷を維持するため、アルカリ性とされる。コロイド溶液は、低いpHでは非常に安定性が悪く、ゲル化する傾向にある。

【 0 0 3 7 】

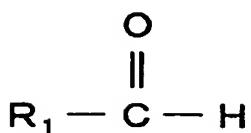
本発明に用いるのに好ましいシリカゾルは、1ミクロンより小さい、好ましくは3から20nmの粒径を有するものであり、0.5重量%から50重量%の固形分を有するものである。

【 0 0 3 8 】

好ましい実施形態において、微粒子の酸コロイド成分としては、いかなるメラミンアルデヒド型のポリマーも用いることができる。このポリマーは、a) メラミンもしくは置換されたメラミン、およびb) 下記の化学式を有するアルデヒドを用いることにより調製される。

【 0 0 3 9 】

【化3】



【0040】

ここで、 R_1 は直鎖もしくは分枝を有する炭素数1～4のアルキル基からなる群から選択されるものである。ジアルデヒドもまた、用いることができる。ジアルデヒドは、2から8の炭素原子を有する直鎖もしくは環状であってもよく、またC置換されたものおよびヘテロ原子を含むものでもよい。好ましいアルデヒドは、メタナール（ホルムアルデヒド）、エタナール、プロパナール、グリオキサール、およびグルタルアルデヒドである。最も好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒドである。

【0041】

上記a) 成分およびb) 成分のモル比は、約1:1から1:10の範囲であり、より好ましくは、約1:3から約1:6の範囲である。最も好ましいモル比は、メラミンもしくはその誘導体約1モルに対して、アルデヒド約3モルである。したがって、最も好ましいポリマーは、メラミンおよびホルムアルデヒドから調製され、メラミンとホルムアルデヒドとのモル比が、約1:3のものである。

【0042】

本発明のメラミンアルデヒド型ポリマーは、水に不溶であるが、酸性溶液中にコロイド状に懸濁させて維持することができる。塩酸が好適ではあるが、いかなる酸もしくは酸の適合性のある組合せが、本発明の微粒子粒状材料のメラミンアルデヒド酸コロイドを調製するために用いることができる。酸性の懸濁液もしくは溶液中のメラミンアルデヒド型ポリマーの活性成分は、約0.1%から約20%であり、好ましくは1%から約15%、最も好ましくは約4%から約12%の範囲内である。pHは、メラミンアルデヒド型ポリマーを微細なコロイダル懸濁液中に維持するため、水性の無機酸もしくは有機酸で1.0から2.5の間に、十分に低くすべきである。

【 0 0 4 3 】

本発明に用いるのに好適なウレアアルデヒド型ポリマー溶液は、アルデヒドが上述したように定義されたものであり、最も好ましくはウレア-ホルムアルデヒド溶液である。ウレアとアルデヒドのモル比は、1:1から1:10の範囲であり、最も好ましい比は、1:3から1:6である。

【 0 0 4 4 】

メラミンウレアアルデヒド共重合体溶液もまた、本発明において採用することができる。これらの溶液は、上述したように定義されたアルデヒド成分、ウレア、およびメラミンもしくは置換されたメラミンから調製される。好ましくは、メラミン-ウレア-ホルムアルデヒド共重合体溶液である。本発明に用いるのに好適なメラミン-ウレア-ホルムアルデヒド共重合体溶液は、1から70モル%のウレア、30から99モル%のメラミン、および酸性水性媒体中で結合されたメラミンおよびウレアの各モルに対して約1から4モルのアルデヒドである。本発明に用いられる共重合体溶液は、0.1から20パーセントの固形分の範囲であり、好ましくは1から12パーセントの固形部の範囲である。

【 0 0 4 5 】

酸コロイドは、メラミンアルデヒドと、アンメリシン-アルデヒド、ジシアンジアミドアルデヒド、ジグアニジン-アルデヒド、ウレアホルムアルデヒドポリアルキレンポリアミド、およびポリウレайдを含む縮合物類とを含む共重合体であってもよい。

【 0 0 4 6 】

酸コロイドは、特定のアルデヒド類をアミンと共に反応させ、代表的には塩酸を用いた酸条件下で溶液を熟成させることにより調製される。熟成が進むと、コロイダル粒子は、20から200オングストロームのサイズに成長する。重合の平均的な程度は、10から20のメチロール化メラミンユニットである。粒子はカチオン電荷を運ぶ。すなわち、第二級アミンユニットの幾つかは、プロトン化される。コロイダル溶液は特徴的な青色のヘーズ状を示す。溶液は、8~12%活性で保存される。溶液は、ほとんどアミンとアルデヒドで構成されてもよく、もしくはそれらの誘導体であってもよい。溶液は、部分的にアルコール、グリコ

ールもしくは他のヒドロキシル含有種でエーテル化されてもよい。溶液は、メラミンホルムアルデヒドおよびその他のアミノ樹脂の共縮合であってもよく、そしてエーテル化されることも可能である。溶液はこのようなアミノ樹脂の混合物とされてもよく、そしてそれは酸コロイドを形成するために用いられる。コロイドを形成するアミノ樹脂は、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)、もしくはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のような、エチレン性の不飽和モノマーの共重合体であってもよい。

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態においては、本発明の微粒子の組成物は、参照することによりここに含まれる、米国特許第5,382,378号に開示されたものと同様であり、かつ同様にして調製される。コロイダルシリカ溶液のpHは、10%塩酸を用いて、まず、1.3から2.0の間までに低下される。例えば、メラミンウレアアルデヒド共重合体である、酸コロイド溶液は、攪拌中に添加される。得られた混合物は、pHが約1.0から3.0であり、好ましくはpHが1.5である。混合物は、1.0から50%の全固形分とされることができる。本発明においては、これらのシリカ-酸コロイド混合物は、紙もしくは板紙を形成することに関する、保持、排水、およびシート形成プログラムの内、微粒子系の部分として、適用される。

【 0 0 4 8 】

紙もしくは完成紙料に添加される、本発明の微粒子系の微粒子粒状材料のシリカ-酸コロイドの量は、完成紙料中の乾燥固形分重量を基礎として、乾燥重量で、約0.0005重量%から約0.5重量%、好ましくは約0.005重量%から約0.25重量%の間の範囲内とすることができます。添加は、1もしくはそれ以上の投与で、1もしくはそれ以上の位置で行うことが可能であるが、好ましくは一回の投与で、好ましくは单一図中のプレッシャースクリーン2の後、およびプレッシャースクリーン2とヘッドボックス3との間で行われることである。

【 0 0 4 9 】

本発明の微粒子系におけるシリカ-酸コロイド混合物は、コロイダルシリカ、

および酸コロイド、好ましくはメラミンホルムアルデヒド酸コロイドおよび上述したようなその誘導体である。

【 0 0 5 0 】

一般に、H MW 凝集剤ポリマーの添加は、ポリマーが添加される紙もしくは完成紙料中に、懸濁される固形分の大きな綿状沈殿物（フロック）の形成の原因となる。これら大きな綿状沈殿物（フロック）は、「マイクロフロック」として当該技術分野において知られる非常に小さいフロックへ、高い剪断力により、直ぐにもしくはその後、破壊される。この「高い剪断力」は、单一図中のプレッシャースクリーン2を介してフロックが形成された完成紙料が流れることにより導入されてもよい。

【 0 0 5 1 】

水溶性凝固剤は、一般にプレッシャースクリーン2の前でストックに添加されるH MW 凝集剤より低い分子量であり、そして好ましくは、单一図中のファンポンプ1を経て流れるストックの前のストックに添加される。この凝固剤は、好ましくは高電荷密度のカチオン性ポリマーである。例えば、凝固剤ポリマーが窒素含有カチオン性ポリマーである場合は、約0.2の電荷密度であってもよく、好ましくは、少なくとも0.35、最も好ましくは0.4から2.5もしくはそれ以上であり、ポリマーのキログラム当たりの窒素と等価である。ポリマーが、カチオン性のエチレン性不飽和モノマーで、必要であれば他のモノマーと共に重合されて形成された場合、カチオン性モノマーの量は、ポリマーを形成するに際して用いられるモノマーの全量を基礎として、一般的には約2モル%であり、そして通常は約5モル%であり、そして好ましくは、少なくとも約10モル%である。

【 0 0 5 2 】

好適なカチオン性凝固剤には、以下のものが含まれる。すなわち、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(p-DADMAC)；ポリアルキルアミン類；ジメチルアミンおよび／またはアンモニアもしくは他の第1級および第2級アミン類とエピクロロヒドリンとのカチオン性ポリマー類；ポリアミドアミン類；DADMACもしくはアクリロイルオキシエチルトリメチル アンモニウム クロライドのよ

うなカチオン性モノマーと、アクリルアミドのような非イオン性モノマーとの共重合体類；ウレア／ホルムアルデヒド樹脂類のシアノグアニジン変性ポリマー類；メラミン／ホルムアルデヒドのポリマー類；ウレア／ホルムアルデヒドのポリマー類；ポリエチレンイミン類；カチオン性スターチ類；カチオン性アルミニウム塩の单一物およびポリマー類；有効なカチオン性電荷を処理する両性ポリマー；および上述した凝固剤の混合物である。

【 0 0 5 3 】

ストックもしくは完成紙料に添加される本発明の微粒子系におけるカチオン性凝固剤の量は、紙もしくは完成紙料中に存在する固形分を凝固させることに対して、実質的な有効性を与えるのに十分な量であればいかなる量であってもよい。水溶性凝固剤ポリマーの全量は、完成紙料中に存在する乾燥固形分重量を基礎として、乾燥重量で、約 0. 0025 から 1. 0 重量% の範囲内でとすることができ、より好ましくは約 0. 005 重量% から約 0. 50 重量% の範囲内である。

【 0 0 5 4 】

MMW凝集剤がカチオン性凝固剤の代わり用いられる場合は、この凝集剤はファンポンプ 1 を経て通過するストックの前に添加することができる。本発明に用いられる好適な MMW凝集剤の例としては、500, 000 から約 5 および 6 百万までの範囲内の重量平均分子量を有するものである。この化学添加剤は、アクリルアミドもしくはいかなる不飽和モノマーの共重合体であってもよい。好適な MMW凝集剤は、カルゴンコーポレイション、PA から入手可能夫なECCatTM 500 共重合体を含むものであってもよい。

【 0 0 5 5 】

MMW凝集剤の量は、紙もしくは完成紙料中に存在する固形分を凝固させることに対して、実質的な有効性を与えるのに十分な量であればいかなる量であってもよい。MMW凝集剤の全量は、完成紙料中に存在する乾燥固形分重量を基礎として、約 0. 0025 から 1. 0 重量% の範囲内とすることができます。投与量は、0. 01 から 0. 5 ポンド／トン・ポリマーの範囲内である。

【 0 0 5 6 】

上述したように、カチオン性凝固剤もしくは MMW凝集剤は、ファンポンプ前

の厚いストックに添加することが可能であり、H M W 凝集剤はファンポンプ1を介してストックが通過した後の薄いストックに添加されてもよい。そして、本発明のシリカ-酸コロイド混合物は、単一図中のプレッシャースクリーン2を介してストックが通過した後の薄いストックに添加してもよい。一方、これらの化学添加物は、図に示すものと異なる順序でストックに添加されてもよい。すなわち、シリカ-酸コロイド混合物は、ファンポンプ1の前に添加されてもよく、H M W 凝集剤はプレッシャースクリーン2の後に添加されてもよく、そして、凝固剤もしくはM M W 凝集剤はプレッシャースクリーン2の前の添加してもよい。製紙装置において、化学添加剤のための供給ポイントを他の順序としてもよい。

【 0 0 5 7 】

最初の厚いストックは、例えば漂白されたもしくは漂白されない硫酸塩もしくは亜硫酸塩パルプのような伝統的な化学パルプ；碎木パルプのような機械的なパルプ；サーモメカニカルパルプ；もしくは化学的サーモメカニカルパルプ；凝集もしくはリサイクル工程からのファイバーフィラー複合体、脱インキされた廃棄物といった再生パルプ；およびこれららの混合物といった、いかなる従来の製紙用ストックから製造されたものであってもよい。

【 0 0 5 8 】

本発明に用いられる完成紙料もしくはストック、および最終的な紙は、実質的にフィラーで充填されていないもの（例えば、最終的な紙において10重量%より少なく、一般的には5重量%より少ないフィラーが含まれる。）、もしくは、最終紙料において乾燥固体分重量を基礎として50%まで、もしくは紙の乾燥重量を基礎として40%までの量において供給され得るフィラーで充填されたものであってもよい。フィラーが用いられた場合、例えば炭酸カルシウム、カオリンクレー、焼きカオリン、酸化チタン、もしくはタルク、もしくはそれらの混合物といったいかなる従来用いられている白色顔料フィラーが存在してもよい。フィラー（存在する場合）は、従来の方法により完成紙料中に、そして本発明の微粒子系の成分の添加前に好ましくは含まれている。

【 0 0 5 9 】

本発明に用いられる最終紙料もしくはストックは、例えばロジン、ミョウバン

中性サイズもしくは光学的な光沢剤といった他の公知の必要に応じて添加される添加剤を含むものであってもよい。それには、強化剤、もしくは結合剤が含まれてもしく、この場合例えばカチオン性スターチといったスターチを含むことができる。完成紙料の pH は、一般に約 4 から約 9 の範囲内である。

【 0 0 6 0 】

例えば強化剤、もしくはミョウバンといったファイバー、フィラー、および他の添加剤の量は、全て従来どおりにすることができる。代表的には、薄いストックは、0.1 重量 % から 3 重量 % の固形成分を有するか、もしくは 0.1 重量 % から 2 重量 % のファイバー成分を有する。薄いストックは、通常 0.1 重量 % から 2 重量 % の固形成分を有するであろう。これらの比率は、完成紙料中の乾燥固形重量を基礎とするものである。

【 0 0 6 1 】

上述したように、本発明の微粒子系における微粒子粒状材料として用いられるシリカ-酸コロイド混合物は、コロイダルシリカおよび酸コロイドもしくはそれらの誘導体である。酸コロイドは、好ましくはメラミンアルデヒド、より好ましくはメラミン-ホルムアルデヒドである水溶性のポリマーの水性溶液で構成されるものである。この粒子状の材料は、最終的な紙産物の表面特性を改良するため、製紙プロセスにおいて、水性のパルプ懸濁液中に容易に分散される。

【 0 0 6 2 】

本発明者等は、HMW 凝集剤それ自身により、もしくは凝固剤と共に、もしくは MMW 凝集剤と共に結合するシリカ-酸コロイド混合物が、排水および保持性を増加させることができ、製紙プロセスにおいてシート成形性を改良することができるを見出したものである。

【 0 0 6 3 】

実施例

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するものであり、いかなる場合でも本発明の範囲を制限することを意図するものではない。これらの実験においては、下記の生産物が用いられた。

【 0 0 6 4 】

ポリマー A : 約 90 モル% のアクリルアミドと約 10 モル% のアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム クロライドとを有し、カルゴン・コーポレーション (ピツバーグ、PA) から入手可能な、25 重量% の活性なアクリルアミド-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム クロライド共重合体。

【 0 0 6 5 】

ポリマー B : 約 70 モル% のアクリルアミドおよび約 30 モル% のアクリル酸を有し、カルゴン・コーポレーション (ピツバーグ、PA) から入手可能な、アニオン性凝集剤 - 28 重量% の活性なアニオン性アクリルアミド-アクリル酸共重合体。

【 0 0 6 6 】

ポリマー C : カルゴン・コーポレーション (ピツバーグ、PA) から入手可能な、アクリルアミドおよびジアリルジメチルアンモニウム クロライドの中位分子量カチオン性共重合体。

【 0 0 6 7 】

ポリマー D : カルゴン・コーポレーション (ピツバーグ、PA) から入手可能な、アクリルアミド、ジアリルジメチルアンモニウム クロライド、およびアクリル酸の中位分子量ターポリマー。

【 0 0 6 8 】

メラミン-ホルムアルデヒド (MF) の酸クロイド : カルゴン・コーポレーション (ピツバーグ、PA) から入手可能な、8% の活性な溶液。

【 0 0 6 9 】

コロイダルシリカ : デュポン社 (ウィルミントン、DE) から入手可能な、15% の活性な溶液。

【 0 0 7 0 】

カービタル 60 : ECCインターナショナルインク (アトランタ、GA) から入手可能な、乾燥、グラウンド炭酸カルシウム。

【 0 0 7 1 】

スタロック™ 400 (A. E. Staley の連邦商標) およびインター ボンド C : A.

E. Staleyから入手可能なカチオン性スターチ。

【 0 0 7 2 】

ハーコン 7 0 : ハークルス、インク社から入手可能な A K D (アルキルケトンダイマー) サイズ。

【 0 0 7 3 】

実験例 1 ~ 1 6 - アルカリ性良質紙の完成紙料

完成紙料の調製

合成アルカリ性良質紙の完成紙料が調製され、排水および保持テストのために用いられ、そしてハンドシートが形成された。この完成紙料は、以下の成分により調製された。

【 0 0 7 4 】

ファイバー : 5 0 / 5 0 重量 % 、漂白された堅木クラフト / 漂白された軟木クラフト

フィラー : 5 0 / 5 0 重量 % 、グラウンド炭酸カルシウム (カービタル 6 0) / 沈殿炭酸カルシウム

フィラー充填量 : ファイバー固形分を基礎として 2 0 重量 %

スターチ : ファイバー固形分を基礎として 0. 5 重量 % (インターボンド C)

サイズ : 0. 2 5 重量 % のハーコン 7 0 (AKD)

【 0 0 7 5 】

乾燥ラップバルブを 1 0 分間ぬるま湯に浸漬し、2 重量 % 固形分の濃度に水で希釈され、5 9 0 m l のカナダ標準形ろ水 (C S F) まで、研究室スケールのボイスアリスバレイビータでこう解され、精製された。スターチ、サイズ、及びフィラーは、この順序で洗浄されたバルブスラリー内に添加された。バルブスラリーの pH は、代表的には 7. 5 ± 0. 3 であった。バルブスラリーは、さらにタップ水で約 1. 0 重量 % の濃度に希釈され、排水および保持テストのための薄いストックを形成し、そしてハンドシートが形成された。この完成紙料は、印刷および書込グレードの紙を形成するために用いられる典型的なアルカリ性良質紙の完成紙料の代表例である。

【 0 0 7 6 】

排水テストの手順

1. 1重量%のヘッドボックスの濃度で200ml(2g固体分)の完成紙料が、矩形の混合用ジャー内に注がれ、500mlのタップ水で希釈された。

【0077】

2. これらの成分は、標準的なブリットジャー型のプロペラ混合器(直径1インチ)を用いて混合された。混合は、下記の混合時間(秒)およびスピード(rpm)の条件下で、第2のファンポンプ入口、ファンポンプ出口、およびプレッシャースクリーン出口で、化学添加剤の添加をシミュレートした。

【0078】

【表1】

<u>時間</u>	<u>速さ(rpm)</u>	<u>添加剤</u>	<u>供給ポイント</u>
t_0	1200	凝固剤	ファンの前
t_{10}	1200	凝集剤	スクリーンの前
t_{20}	600	D/R/F助剤	スクリーンの後
t_{30}	停止		

【0079】

3. 混合ジャー中の成分は、底部に100メッシュのスクリーンが密着された500mlの目盛り付き排水チューブに移された。チューブは、ストックが均質と確実になるように、5回反転された。チューブの底部ストッパーが取り除かれ、100、200、および300mlの溶出容積での溶出時間が測定された。未処理ストックのブランクにおける300mlの容積での溶出時間は、好ましくは60秒より長くあるべきである。

【0080】

4. 処理により提供される排水の改良は、未処理のブランク試料の排出時間を基礎として、以下のようにして算出された。

【0081】

【数1】

$$\text{排水の改良 } (\%) = \frac{(\text{未処理物の排水時間} - \text{処理物の排水時間})}{\text{未処理物の排水時間}} \times 100\%$$

【 0 0 8 2 】

保持テストの手順 (F P R , F P A R)

T A P P I 試験方法 T 2 6 9

1. 1200 rpmでストックを攪拌しながら、ヘッドボックス濃度 (1.0 %) の完成紙料 500 ml が、70 メッシュのスクリーンを有するブリットジャー内に注入された。

【 0 0 8 3 】

2. 混合時間 (秒) / 速さ (rpm) の順序は、下記の変更以外は、化学物質添加ポイントをシミュレートするために上記排水試験手順に用いたものと同様とした。

【 0 0 8 4 】

t_{10} で、底部の止めコックが開放され、溶出した最初の 100 ml が集められた。

【 0 0 8 5 】

3. この溶出液は、ホワットマン No. 4 フィルターペーパーにより濾過され、105 °C で乾燥された。

【 0 0 8 6 】

4. パッドは 600 °C で 2 時間燃焼され、灰分の保持が決定された。

【 0 0 8 7 】

ハンドシートの調製およびテスト

ハンドシートは、ノベルアンドウッドハンドシートモールドで用いられる、基準の重さの 70 グラム / 平方メートルで調製された。この装置は、20 cm × 20 cm 四方のハンドシートを形成する。ハンドシートを形成するために用いられる混合時間 / 速度の順序は、排水試験の手順のために用いられた手順と同じである。

った。処理された完成紙料の試料は、ノベルアンドウッドのハンドシート装置のデッケルボックス内に注入され、そしてシートは当業者に良く知られた標準的な技術を用いて調製された。

【 0 0 8 8 】

シート特性

成形は、MKシステム成形試験器、モデルM/K950Rを用いてハンドシート上でテストされた。明るさおよび不透明度の測定は、テクニダインカラータッチ、モデルISOを用いてなされた。

【 0 0 8 9 】

混合物の調製

コロイダルシリカ-酸コロイド混合物は、以下の手順により調製された。

【 0 0 9 0 】

1) 表1の比率のコロイダルシリカ固形分と酸コロイド固形分の量が計算され、各溶液の特定された量が別々のピーカ内に加えられた。

【 0 0 9 1 】

2) pHメータに取り付けられたpHプローブが、コロイダルシリカ溶液内に配置された。この溶液のpHは、10%の塩酸を加えることにより、約1.5に低下された。

【 0 0 9 2 】

3) 酸コロイド溶液は、コロイダルシリカ溶液を攪拌しながら、コロイダルシリカ溶液に添加された。

【 0 0 9 3 】

4) 上記3)の最終混合物のpHは、10%の塩酸を加えることにより1.5に調整された。

【 0 0 9 4 】

表1は、実験例1~16において用いられるシリカ-メラミンホルムアルデヒド(MF)混合物の組成比をまとめたものである。

【 0 0 9 5 】

【表2】

表 1
混合物の概要

固形分としての シリカ : MF 混合	シリカ固形分 (全固形分内%)	MF 固形分 (全固形分内%)	全固形分
4 : 1	80	20	14.3
1 : 1	50	50	11.8
1 : 4	20	80	10.0
9 : 1	90	10	15.0

【 0096 】

実験例 1 ~ 7

表 2 は、実験例 1 ~ 7 の排水の結果を示し、表 3 はこれらと同じ実験例 1 ~ 7 の保持の結果を示す。実験例 2 および 4 は、特にシリカ - MF 混合比 4 : 1 を用いた場合の有効性を示す。

【 0097 】

排水 :

実験例 1 ~ 7 における投与は、乾燥パルプのポンド / トンを基礎とした活性として示されている。表 2 に示されるデータは、完成紙料の脱水速度の増加に対して、4 : 1 のシリカ - MF 混合比の有効性を示す。実験例 2 に示すように、4 : 1 の混合比を 1.0 ポンド / トンで用いると、排水が増加する。すなわち、シリカ - MF 混合比を 4 : 1 で用いた実験例 2 の排水速度が、実験例 1 と比較した場合に増加することが示される。すなわち、実験例 2 の排水速度が 57 % であるのに比較して、実験例 1 の排水速度は 39 % である。さらに排水がより向上されたシリカ - MF の混合比が 4 : 1 の投与におけるさらなる向上が、表 2 の実験例 3 および 4 に見ることができる。すなわち、実験例 3 では 63 % であるのに対し、実験例 4 では 68 % である。

【 0098 】

シリカ - MF の混合比が 4 : 1 (実験例 4) は、また、2.0 ポンド / トンの同様の投与量でより少ないスタート、すなわちファンポンプの入口で完成紙料を添加した際、実験例 7 が 15 ポンド / トンであるのに比較して、実験例 4 は 5 ポ

ンド／トンのスターチであっても、シリカそれ自身による場合（実験例7）よりも、より効果的であった。これは、製紙システムにおいて、必要とされるスターチの量を減少させることにより、製紙業者はコストを削減できるので、重要である。

【 0 0 9 9 】

【表3】

表 2
4 : 1 混合物—排水の改良

実験番号	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		300ml での排 水の改 良(%)
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600 rpm (lb./ton)	
1	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	—	—	39
2	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	4:1 ブリット	1.0	57
3	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	4:1 ブリット	1.5	63
4	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	4:1 ブリット	2.0	68
5	Stalok 400	15	ポリマー A	0.5	シリカ	0.8	47
6	Stalok 400	15	ポリマー A	0.5	シリカ	1.6	62
7	Stalok 400	15	ポリマー A	0.5	シリカ	2.0	65

【 0 1 0 0 】

保持：

表3は、排水／保持／形成プログラムにおける第1バス保持（F P R）および第1バス灰分保持（F R A R）を増加させるための、本発明のシリカ—M F 混合比4:1の能力を示す。保持は、上述した混合順序で、ブリット方法（TAPPI試験方法T269）を用いて測定された。微粒子粒状材料を含まない実験例1は、85.2%のF P Rであった。シリカ—M F 混合比4:1を2ポンド／トン加えた場合は、実験例4に示すように、F P Rは92.0%に増加し、F P A Rは61%（実験例1）から80.1%（実験例4）に増加している。F P RおよびF P

A R のこの増加は、製紙工程がより効率がよくなり、フィラーの使用が減少し、そしてシート特性が改良される点において、製紙業者にとって重要な要素である。本発明のシリカ - M F 混合の比率 4 : 1 は、また、シリカ単独で用いたそれらの例と同様の保持の結果を達成するのに、より少ない量のスターチの使用を可能とする。すなわち、実験例 6 (シリカ) と比較した実験例 3 (4 : 1 混合物) である。

【 0 1 0 1 】

【表 4】

表 3

4 : 1 混合物 - 保持

実験番号	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		FPR (%)	FPAR (%)
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600rpm (lb./ton)		
1	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	—	—	85.2	61.0
2	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	4:1 アレント	1.0	88.7	72.0
3	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	4:1 アレント	1.5	90.4	75.5
4	Stalok 400	5	ポリマー A	0.5	4:1 アレント	2.0	92.0	80.1
5	Stalok 400	15	ポリマー A	0.5	シリカ	0.8	88.3	63.5
6	Stalok 400	15	ポリマー A	0.5	シリカ	1.6	91.4	77.7
7	Stalok 400	15	ポリマー A	0.5	シリカ	2.0	92.6	81.0

【 0 1 0 2 】

実験例 8 ~ 1 2 1 : 1 混合物

表 4 は実験例 8 ~ 1 2 の排水の結果を示し、表 5 は実験例 8 ~ 1 2 の保持の結果を示す。これらの結果は、表 1 におけるシリカ - M F の混合比 1 : 1 のものの投与を 1.0 ポンド / トンから 2.0 ポンド / トンに増加した際の、排水および保持の増大における有効性を示すものである。シリカ - M F 混合比 4 : 1 と同様に、この 1 : 1 比の混合物は、シリカと同様の能力を示すが、それはより低いスターチレベル、すなわち、シリカでは 15 ポンド / トンであるのに比較して 5 ポ

ンド／トンでなされる。

【 0 1 0 3 】

【 表 5 】

表 4
1 : 1 混合物－排水

実験番号	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		300ml での排水の改 良(%)
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600 rpm (lb./ton)	
8	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	—	—	27
9	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	1:1 アレント	1.0	35
10	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	1:1 アレント	1.5	46
11	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	1:1 アレント	2.0	52
12	Stalok 400	15	ボリマー B	0.5	シリカ	1.0	48

【 0 1 0 4 】

【 表 6 】

表 5
1 : 1 混合物－保持

実験番号	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		FPR (%)	FPAR (%)
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600rpm (lb./ton)		
8	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	—	—	87.0	63.6
9	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	1:1 アレント	1.0	87.5	65.9
10	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	1:1 アレント	1.5	87.6	66.0
11	Stalok 400	5	ボリマー B	0.5	1:1 アレント	2.0	88.6	69.9
12	Stalok 400	15	ボリマー B	0.5	シリカ	1.0	89.4	70.1

【 0 1 0 5 】

実験例 1 3 ~ 1 6 : 1 : 4 混合物

表6は、実験例13～16の排水の結果を示し、表7は保持の結果を示す。これらの結果は、表1の1:4の比率のシリカ-MF混合物がDRFプログラムに添加された場合、排水および保持が改良されることを示す。また、表6および7に見られるように、排水および保持は、本発明のシリカ-MF混合比1:4を用いた場合、すなわち混合物が用いられていない実験例13と比較した場合の実験例14～16において、改良されている。

【 0 1 0 6 】

【表7】

表 6
1:4混合物一排水

実験番号	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		300ml での排 水の改 良(%)
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600 rpm (lb./ton)	
13	Stalok 400	5	ポリマー B	0.5	—	—	11
14	Stalok 400	5	ポリマー B	0.5	1:4 アレント	1.0	22
15	Stalok 400	5	ポリマー B	0.5	1:4 アレント	1.5	26
16	Stalok 400	5	ポリマー B	0.5	1:4 アレント	2.0	40

【 0 1 0 7 】

【表8】

表 7

1:4 混合物-保持

実験番号	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		FPR (%)	FPAR (%)
	10秒処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒処理	600rpm (lb./ton)		
13	Stalok 400	15	ポリマー B	0.5	—	—	83.8	42.6
14	Stalok 400	15	ポリマー B	0.5	1:4 プレント	1.0	85.8	50.3
15	Stalok 400	15	ポリマー B	0.5	1:4 プレント	1.5	87.2	49.6
16	Stalok 400	15	ポリマー B	0.5	1:4 プレント	2.0	89.5	58.9

(StalokTMは、A.E. Staley の連邦商標である。)

【0108】

混合物の安定性

表8に示すように、異なる比率のシリカ-MF混合物は、組成に応じて、pH = 2.0での異なる安定性を有する。以下の測定がなされた。

【0109】

【表9】

表 8
混合物の安定性

混合物	全体の固形分 (%)	pH = 2 で ゲル化する日数
シリカ	15	90
MF	12	15
4:1	14.3	150
1:1	11.8	>180
1:4	10.0	>180

【0110】

シリカ-MF混合比1:4が示すように、混合物中により多くの酸コロイドが存在するほど、酸性のpHにおいてより長く安定、すなわち180日より多く安定である。12%のMFは、全固形分が8%の溶液を濃縮することにより形成された。本発明の混合物は、別々とした成分のいずれのものよりもかなり良好な安

定性を有する。すなわち、本発明のシリカ-酸コロイド混合物が 150 日もしくはそれ以上であるのに対し、15 および 90 日である。

【 0 1 1 1 】

実験例 17～21：ライトウェイトコーテッド (LWC) 完成紙料

実験例の残余を、全固形分 15 % で、シリカ-MF 混合比 9 : 1 (重量/重量、固形分) に用いた。用いられたシリカは、デュポン社 (ウィルミントン、DE) から入手可能な 30 % 固形分シリカであった。混合物は上述した方法により調製された。

【 0 1 1 2 】

表 9-A および 9-B 中の実施例 17～21 は、合成水性完成紙料における排水、保持、およびシート形成性の改良における、本発明の有効性を示したものである。この完成紙料は、軽量コート紙 (ライトウェイトコーテッド) グレードの基材シートを製造するために用いられる典型的な完成紙料の代表である。完成紙料は、保持助剤が添加される前に、15 ポンド/トンの Stalok400 のスタークで 15 分間処理された。

【 0 1 1 3 】

完成紙料の調製：

排水および保持テストに、およびハンドシート形成のために用いられる合成完成紙料は、下記の成分により調製された。

【 0 1 1 4 】

ファイバー：45 重量 % の漂白された軟木クラフト (SWK)

55 重量 % のケミサーモメカニカルパルプ (CTWP)

フィラー：焼きクレー

フィラー充填量：全乾燥ファイバー重量を基礎として 10 重量 %

ミョウバン：全乾燥ファイバー重量を基礎として 0.5 重量 %

【 0 1 1 5 】

完成紙料を調製するに際して、CTWP は、15 から 20 分間熱水に浸漬され、水により 1.5 重量 % の固形分まで希釈され、200 ml のカナダ標準形ろ水 (CSF) まで、研究室スケールのボイスアリスパレイビータでこう解され、もしく

は精製された。 SWK は、別に水中に浸漬され、 固形分 1.5 重量 % に希釈され、 550 ml の CFW まで、 こう解され、 精製された。 そして、 上記ファイバーは、 上述した比率で混合され、 焼きクレーが添加された。 完成紙料の pH は、 希硫酸で 5.0 に調整され、 導電率は、 硫酸ナトリウムにより $2000 \mu S/cm$ に調整された。

【 0 1 1 6 】

【 表 1 0 】

表 9-A
LWC完成紙料

実験 番号	ファン前			スクリーン前			スクリーン後			FPR トータル %
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600 rpm (lb./ton)	300mlで の排水の 改良(%)	FPR 灰分 %		
ブランク	ボリヤ- C	0	ボリヤ- A	0	9:1 ア'レント'	0	0	8.7	79.4	
17	ボリヤ- C	1	ボリヤ- A	0.25	9:1 ア'レント'	0	39.0	43.8	84.9	
18	ボリヤ- C	1	ボリヤ- A	0.25	9:1 ア'レント'	0.6	48.6	57.8	88.8	
19	ボリヤ- C	1	ボリヤ- A	0.25	9:1 ア'レント'	1.05	50.2	59.6	89.8	
20	ボリヤ- C	1	ボリヤ- A	0.25	9:1 ア'レント'	1.5	59.8	59.0	87.4	
21	ボリヤ- C	1	ボリヤ- A	0.25	9:1 ア'レント'	1.95	60.6	70.2	91.6	

【0117】

【表11】

表 9-B
LWC完成紙料

実験番号	ファン前			スクリーン前			スクリーン後			MK フォーム	明るさ %	不透明度
	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600 rpm (lb./ton)	9:1 アレント	0	54.3			
ブランク	ボリマ- C	0	ボリマ- A	0	ボリマ- A	0.25	9:1 アレント	0	54.3	56.9	95.2	
17	ボリマ- C	1	ボリマ- A	0.25	ボリマ- A	0.25	9:1 アレント	0	46.4	58.4	95.3	
18	ボリマ- C	1	ボリマ- A	0.25	ボリマ- A	0.25	9:1 アレント	0.6	29.0	58.4	95.3	
19	ボリマ- C	1	ボリマ- A	0.25	ボリマ- A	0.25	9:1 アレント	1.05	20.2	58.5	95.3	
20	ボリマ- C	1	ボリマ- A	0.25	ボリマ- A	0.25	9:1 アレント	1.5	15.1	58.2	95.5	
21	ボリマ- C	1	ボリマ- A	0.25	ボリマ- A	0.25	9:1 アレント	1.95	18.5	58.3	91.6	

【 0 1 1 8 】

表 9-A および 9-B に示す実験例 18 ~ 21 は、スクリーン後の位置において LWC 完成紙料に微粒子混合物を添加することの効果を示すものである。微粒

子混合物の添加量を増加させると、排水、F P R、およびF P A Rが急激に増加する。本発明の微粒子系で処理されなかったシートと比較して、完成紙料のフィラーおよび微粉がより保持されていると同時に、シートをより早く乾燥させることができあり、製紙業者は製紙装置のスピードを増加させることができるので、これらの効果は重要である。表9-Aおよび9-Bにおける結果は、本発明の微粒子系で処理されなかったシートと比較して、シートの明るさおよび不透明度が比較的変化せずに残っていると同時に、シート成形性が本発明を用いると減少していることを示す。

【 0 1 1 9 】

実験例 22～26：板紙完成紙料

表10-Aおよび10-Bの実験例22～26は、合成水性完成紙料の排水、保持、およびシート特性の改良における、本発明の有効性を示すものである。この完成紙料は、板紙用の基材シートを形成するために用いられる典型的な完成紙料の代表である。

【 0 1 2 0 】

完成紙料の調製：

完成紙料は、ぬるま湯内に未漂白の古い段ボール(OCC)360gを分解し、タップ水で23リットルまで希釈して調製される。そしてパルプは、CSFの300mlまで、これまでの実験例と同様に研究室スケールのピーターにより精製された。18リットルのこのストックは、0.5重量%まで希釈され、下記の塩が、製紙工場の条件に水の化学系を調整するために添加された。すなわち、5.61gの塩化カルシウム、0.96gの塩化カリウム、8.17gのミヨウバン(50重量%)、15.96gの硫酸ナトリウム、0.59gの重炭酸ナトリウム、および0.97gのケイ酸ナトリウムである。電導性は、約2000 μ S/cmであると測定された。pHは希硫酸により5.0に調整された。

【 0 1 2 1 】

【表12】

表 10-A
板紙完成紙料

実験番号	10分 処理	lb./ton	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		300mlで の排水の 改良(%)	FPR 灰分 %
			10秒 処理	(lb./ton)	1200 rpm	(lb./ton)	10秒 処理	(lb./ton)		
ブランク	Stalok 400	0	ボリマ- D	0	ボリマ- A	0	9:1 ア'レント	0	0.0	22.73
2 2	Stalok 400	2 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9:1 ア'レント	0	52.1	42.73
2 3	Stalok 400	1 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9:1 ア'レント	0.5	53.7	46.36
2 4	Stalok 400	1 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9:1 ア'レント	1.5	62.4	49.09
2 5	Stalok 400	2 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9:1 ア'レント	0.5	55.6	47.27
2 6	Stalok 400	2 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9:1 ア'レント	1.5	60.8	50.91

【0 1 2 2】

【表 1 3】

表 10-B
板紙完成紙料

実験番号	10分 処理	1b./ton	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		FPR % トータル	MK フォーム
			10秒 処理 (lb./ton)	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600rpm (lb./ton)		
ブランク	Stalok 400	0	ボリマ- D	0	ボリマ- A	0	9.1 アレット	0	83.22	17.3
2 2	Stalok 400	2 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9.1 アレット	0	88.39	13.3
2 3	Stalok 400	1 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9.1 アレット	0.5	88.84	14.4
2 4	Stalok 400	1 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9.1 アレット	1.5	88.60	10.6
2 5	Stalok 400	2 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9.1 アレット	0.5	88.71	12.5
2 6	Stalok 400	2 0	ボリマ- D	1	ボリマ- A	0.375	9.1 アレット	1.5	89.06	11.6

【 0 1 2 3 】

表 10-A および 10-B において、実験例 2 2、2 5、および 2 6 は、板紙

完成紙料において、本発明の微粒子混合物に関する、20ポンドのスター^チを用いる効果を示したものである。また、表10-Aおよび10-Bは、本発明の微粒子混合物およびスター^チの投与量の増加が、排水、FPR、およびFPARを増加させていることを示す。これらの結果は、また微粒子混合物もまた、スター^チ10ポンドを完成紙料に用いた際、良好な性能を発揮することも示す。これは、いくつかの完成紙料において、有効であるためのスター^チに要求される高い濃度が、本発明では要求されないことを示すものと考えられる。従来のシリカプログラムにおいては、効果を得るために一般にスター^チの高い投与量を必要とするが、本発明の微粒子系を用いた場合は、これが当てはまらない。

【 0 1 2 4 】

実験例27～30：新聞用紙用完成紙料

表11-A、11-B、および11-Cの実験例27～30は、合成水性完成紙料の、排水、保持、およびシート成形性の改良における、本発明の有効性を示すものである。この完成紙料は、新聞用紙のための基材シートを製造するために用いられる典型的な碎木パルプ完成紙料を代表する。

【 0 1 2 5 】

完成紙料の調製：

排水および保持テストに用いられ、ハンドシートの形成に用いられる合成完成紙料が、以下のようにして調製された。

【 0 1 2 6 】

ファイバー：80重量% C T M P

10重量% S W K

10重量% 再生された新聞用紙

フィラー：焼きクレー

フィラーの充填量：全乾燥ファイバー重量を基礎として4重量%

ミョウバン：50ポンド/トン

【 0 1 2 7 】

この完成紙料の調製において、C T M Pは、熱水(140°F)中に浸漬され、15から20分間ブレンダー内でほぐされる。再生新聞用紙は、同様の方法で

別に処理される。SKWはぬるま湯に2時間浸漬され、そして15から20分間ブレンダー内ではぐされる。

【 0 1 2 8 】

CTMP、再生新聞用紙、およびSKWは、互いに混合され、CSFの50から75mlまで、上記実験例と同様にして研究室スケールのピーターにより1.5重量%の濃度で精製される。焼きクレーおよびミョウバンは、最終pHが4.8から5.2とされるように添加される。ストックの電導度は、塩化ナトリウムを用いて2000μS/cmに調整される。

【 0 1 2 9 】

【表14】

表 11-A

新聞用紙完成紙料

実験 番号	15分 処理	Lb./ton	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		300mlで の排水の 改良(%)	FPR トータル %
			10秒 処理 (lb./ton)	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理 (lb./ton)	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理 (lb./ton)	1200 rpm (lb./ton)		
ブランク	Stalok 400	0	ボリマ- D	0	ボリマ- A	0.000	9:1 アバト	0	0	74.3
27	Stalok 400	0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アバト	0.5	68.3	82.1
28	Stalok 400	0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アバト	1.5	72.8	84.0
29	Stalok 400	1.0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アバト	0.5	65.0	82.9
30	Stalok 400	1.0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アバト	1.5	69.9	80.9

【 0 1 3 0 】

【 表 15 】

表 11-B
新聞用紙完成紙料

実験番号	15分 処理	Lb./ton	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		FPR 灰分 (%)	MK フォーム
			10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600rpm (lb./ton)		
ブランク	Stalok 400	0	ボリマー-D	0	ボリマー-A	0.000	9.1 アーレット	0	34.5	21.1
27	Stalok 400	0	ボリマー-D	1.5	ボリマー-A	0.375	9.1 アーレット	0.5	53.1	12.6
28	Stalok 400	0	ボリマー-D	1.5	ボリマー-A	0.375	9.1 アーレット	1.5	56.5	7.2
29	Stalok 400	1.0	ボリマー-D	1.5	ボリマー-A	0.375	9.1 アーレット	0.5	55.3	9.6
30	Stalok 400	1.0	ボリマー-D	1.5	ボリマー-A	0.375	9.1 アーレット	1.5	50.6	9.6

【0131】

【表16】

表 11-C
新聞用紙完成紙料

実験番号	15分 処理	Lb./ton	ファン前		スクリーン前		スクリーン後		不透明度 (%)
			10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	1200 rpm (lb./ton)	10秒 処理	600rpm (lb./ton)	
ブランク	Stalok 400	0	ボリマ- D	0	ボリマ- A	0.000	9:1 アレット	0	49.11
27	Stalok 400	0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アレット	0.5	49.32
28	Stalok 400	0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アレット	1.5	49.19
29	Stalok 400	1.0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アレット	0.5	48.35
30	Stalok 400	1.0	ボリマ- D	1.5	ボリマ- A	0.375	9:1 アレット	1.5	48.31

[0 1 3 2]

表 11-A ~ 11-C において、実験例 27 および 28 は、本発明の微粒子混

合物が、スクリーン後の位置において、新聞用紙用完成紙料に添加された場合、排水、F P R、およびF P A Rにおける増加が見られることを示す。排水、F P R、およびF P A Rにおけるこの増加は、高速新聞用紙用装置において、重要な考慮事項となるであろう。実験例27および28のこれらの結果は、本発明の微粒子系がスターチ無しですら効果的であることも示す。これらの要因は、紙製造業者にコストの低減を可能とし、これにより製造された紙のトン当たりのトータルコストを低下させることができる。

【 0 1 3 3 】

市販の機械への適用アルカリ性良質紙

本発明の効果は、市販のアルカリ性良質紙の機械において評価された。本発明の微粒子混合物プログラムは、基本的な（ベースライン）プログラムと比較された。基本的な（ベースライン）プログラムは、ポリマーBがスクリーン前で供給され（0.15ポンド／トン活性）、およびポリマーCがスクリーン後の完成紙料に供給され（1.0ポンド／トン活性）るように、装置上で実行された。本発明の微粒子プログラムにおいては、ポリマーCはスクリーン前のステージで完成紙料に供給され、そして微粒子混合物はスクリーン後のステージ（1.0ポンド活性）で添加された。投与量は近似値であり、基礎となる重量および紙のグレードの相違により変更された点を注意する。本発明のプログラムは、代表的なシリカプログラムとも比較された。ここで、シリカプログラムでは、ポリアミンがトレーに供給され（1.5ポンド／トン活性）、H M Wアニオン性ポリアクリルアミドがスクリーン前のステージに供給され（1.0ポンド／トン活性）、そしてコロイダルシリカがスクリーン後のステージに添加された（1.5ポンド／トン活性）。この比較の結果は、表12および13に示される。

【 0 1 3 4 】

【表17】

表 12
製紙装置の比較－80ポンドの基本重量

	ベースライン 平均	本発明 平均	シリカ プログラム 平均
装置速度	2247	2250	2251
製紙装置の成形比較	32.6	29.1	29.8
メインバンクストリーム	31.8	25.5	29.8
トータル保持	84.6	82.8	86.0
トレイ濃度	0.092	0.102	0.105
計算上のプレスソリッド	41.3	44.4	43.7
計算上の流れの消費(lb./Ton)	1150	1012	1042
等価ストリームで製造されたトン数	19.0	21.6	21.0
速度の増加の見積	NA	13.6%	10.5%

【 0 1 3 5 】

【 表 18 】

表 13
製紙装置の比較－100ポンドの基本重量

	ベースライン 平均	本発明 平均	シリカ プログラム 平均
装置速度	1860	1919	1958
製紙装置の成形比較	32.6	28.6	30.9
メインバンクストリーム	40.3	36.1	37.2
トータル保持	89.6	87.3	86.9
トレイ濃度	0.075	0.092	0.098
計算上のプレスソリッド	41.51	44.45	43.55
計算上の流れの消費(lb./Ton)	1140	1009	1047
等価ストリームで製造されたトン数	20.9	23.6	22.7
速度の増加の見積	NA	12.9%	9.7%

【 0 1 3 6 】

表 12 (80ポンド、基本重量) から、本発明の微粒子混合物は、他のプログラムと比較して、改良されたシート成形性（低い数値が良好）、より低い流れの使用、およびより高いプレスソリッドといった結果を見ることができる。等価のストリームの使用において、本発明は、基本（ベースライン）プログラムより 13.6%、および従来のシリカプログラムより 3.1% も、装置のスピードが増加した。この要因は、製紙業者が装置のスピードを向上させることができ、結果

として紙の生産をより多くすること、および／または流れ（ストリーム）を作るためのエネルギーを低くすることができる。これらの結果は、本発明の微粒子混合物が用いられた場合、より良好なシート成形性をも示す。この要因は、より均一な、より高い品質の紙製シートを製造することができる点で重要である。

【 0 1 3 7 】

表13（100ポンド、基本重量）は、100ポンド基本重量の紙において、本発明の微粒子混合物の使用と、他のプログラムの使用との間の比較を示す。より重い重量の紙において、乾燥のためによりエネルギーが要求される厚いシートにおいて、排水は重要な問題である。本発明は、基本（ベースラインプログラム）と、もしくはシリカプログラムと比較した際に、より良好なシート成形性、より高いプレスソリッド、およびより低い流れ（ストリーム）の使用を提供するものとして示される。本発明のこれらのファクターは、より速い製紙装置のスピードで、より高品質なシートを製造することを製紙業者に対して可能とする。

【 0 1 3 8 】

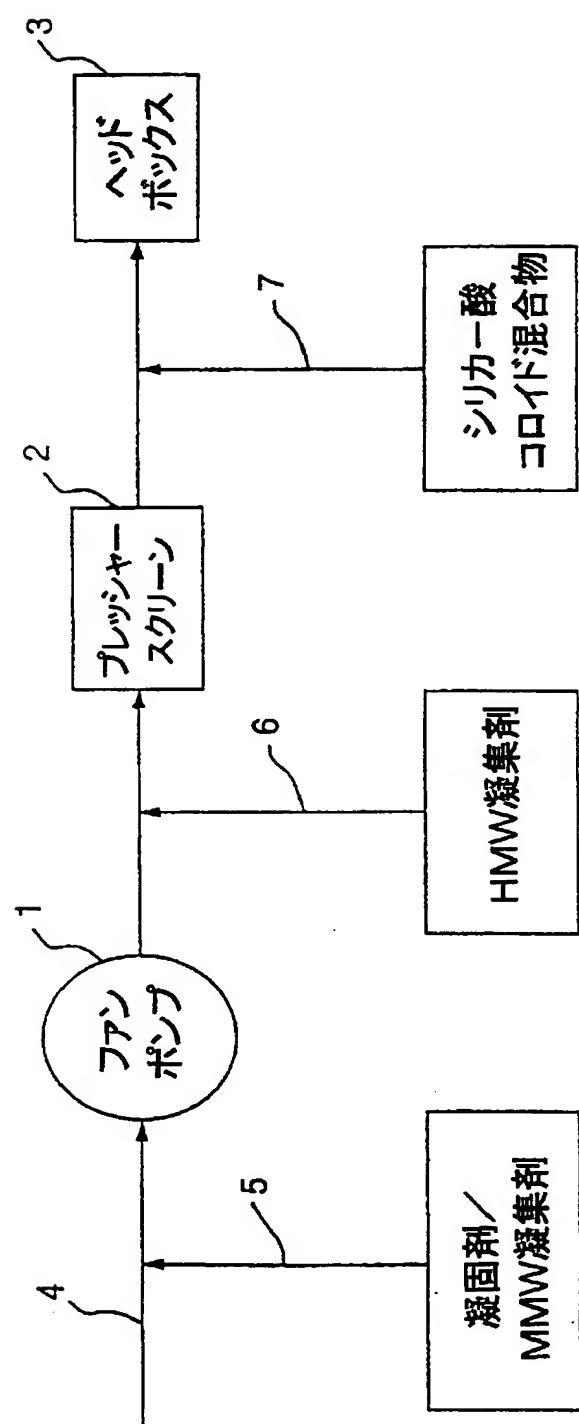
本発明の特定の実施例が、説明のために記載されたが、添付された請求の範囲で定義されるものとしての本発明から離れずに、本発明の種々の変更し詳細をなすことは当業者にとって自明である。

【 図面の簡単な説明】

【図1】

单一の図面は、代表的な製紙装置の部分、および好ましい形態における本発明の微粒子系の成分の添加のポイントを概略描いたものである。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US99/20608																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) :Please See Extra Sheet. US CL :Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 162/158, 164.1, 164.6, 168.1, 168.2, 168.3, 168.4, 165, 166, 181.7, 181.8, 183; 252/81, 180; 106/492																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Extra Sheet.																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,382,378 A (GUERRINI et al) 17 January, 1995, see entire document.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,676,796 A (CUTTS) 14 October 1997, see entire document.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4,385,961 A (SVENDING et al) 31 May 1983, see whole document</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2,485,080 A (WOHNSIEDLER et al) 18 October 1949, see whole document</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4,795,531 A (SOFIA et al) 03 January 1989, see whole document</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 5,382,378 A (GUERRINI et al) 17 January, 1995, see entire document.	1-20	Y	US 5,676,796 A (CUTTS) 14 October 1997, see entire document.	1-20	A	US 4,385,961 A (SVENDING et al) 31 May 1983, see whole document	1-20	Y	US 2,485,080 A (WOHNSIEDLER et al) 18 October 1949, see whole document	1-20	A	US 4,795,531 A (SOFIA et al) 03 January 1989, see whole document	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	US 5,382,378 A (GUERRINI et al) 17 January, 1995, see entire document.	1-20																		
Y	US 5,676,796 A (CUTTS) 14 October 1997, see entire document.	1-20																		
A	US 4,385,961 A (SVENDING et al) 31 May 1983, see whole document	1-20																		
Y	US 2,485,080 A (WOHNSIEDLER et al) 18 October 1949, see whole document	1-20																		
A	US 4,795,531 A (SOFIA et al) 03 January 1989, see whole document																			
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
Date of the actual completion of the international search 29 NOVEMBER 1999		Date of mailing of the international search report 02 FEB 2000																		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer JOSE A. FORTUNA <i>Signature</i> Telephone No. (703) 308-0651																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/20608A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (6):

D21H 21/10, 23/02, 17/45, 17/47, 17/51, 17/55, 17/63, 17/68; C02F 5/10

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

162/158, 164.1, 164.6, 168.1, 168.2, 168.3, 168.4, 165, 166, 181.7, 181.8, 183; 252/181, 180; 106492

B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

WEST, EAST, DERWENT
colloidal silica, melamine, aldehyde, formaldehyde, glyoxal, ethanal, propanal, glutaraldehyde, Bocculant, high molecular weight or HMW.

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
D 2 1 H 21/06		D 2 1 H 21/06	
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J , C F, C G, C I, C M, G A, G N, G W, M L, M R, N E, S N, T D, T G), A P (G H, G M, K E, L S, M W, S D, S L, S Z, U G, Z W), E A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J , T M), A E, A L, A M, A T, A U, A Z, B A , B B, B G, B R, B Y, C A, C H, C N, C R, C U, C Z, D E, D K, D M, E E, E S, F I, G B, G D, G E, G H, G M, H R, H U, I D, I L , I N, I S, J P, K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K, L R, L S, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M N, M W, M X, N O, N Z, P L, P T , R O, R U, S D, S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M, T R, T T, U A, U G, U S, U Z, V N, Y U, Z A, Z W			
F ターム(参考) 4D015 B A09 B A11 B A19 B B09 B B14 C A20 D A35 D B07 D B09 D B26 D B33 D C07 E A04 E A35 4L055 A C18 A G80 A G81 A H18 E A32 F A20 F A22 G A05 G A16			